

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 6月18日

出願番号

Application Number:

特願2001-183140

出願人

Applicant(s):

株式会社クラレ

2001年11月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3104877

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01094VP00

【提出日】 平成13年 6月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A44B 18/00

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 加藤 充

【発明者】

【住所又は居所】 福井県坂井郡丸岡町長畠56番地 マジックテープ株式会社内

【氏名】 東中 志年

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐久性に優れた面状ファスナーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成繊維よりなる面状ファスナーに樹脂水性分散液(A)および硬化剤(B)からなる水性樹脂組成物でバックコーティングした後、架橋反応させて面状ファスナーを製造する方法において、下記の条件①~③

①樹脂水性分散液(A)を構成する樹脂成分が、主としてポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂からなり、かつポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂の重量比が20:80~80~20であること、

②前記ポリウレタン樹脂が、原料の一部として2,2-ジメチロールブタン酸を用いて得られたものであること、

③前記水性樹脂組成物を乾燥した後、80℃で8時間熱処理して得られるフィルムの25℃における弾性率が $1.0 \times 10^7 \sim 5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、80℃における弾性率が $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であること、

を満足することを特徴とする面状ファスナーの製造方法。

【請求項2】 水性樹脂組成物を面状ファスナーにバックコーティングした後、乾燥および/または熱処理を下記式(1)を満足する温度と時間により行う請求項1に記載の面状ファスナーの製造方法。

$$t \times 0.5 - T / 10 \geq 1000, \quad 40 \leq T \leq 200 \quad (1)$$

[但し、Tは乾燥および熱処理の温度(℃)、tは乾燥および熱処理の時間(hr)。]

【請求項3】 樹脂水性分散液(A)が、カルボキシル基を樹脂骨格中に有するポリウレタン樹脂の水性分散液(a)およびカルボキシル基を樹脂骨格中に有するアクリル系樹脂の水性分散液(b)の混合液である請求項1または2に記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項4】 樹脂水性分散液(A)が、カルボキシル基を樹脂骨格中に有するポリウレタン樹脂水性分散液の存在下で(メタ)アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーを乳化重合して得られる複合樹脂水性分散液(c)である請求項1または2に記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項5】樹脂水性分散液(A)を構成する樹脂がカルボキシル基を含有し、かつカルボキシル基含有量が該樹脂100gあたり20~60mmolである請求項1~4のいずれかに記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項6】硬化剤(B)が、エポキシ基を分子内に2個以上有する水溶性または水分散性の硬化剤である請求項1~5のいずれかに記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項7】水性樹脂分散液(A)と硬化剤(B)の重量比が有効成分換算で100:1~100:20である請求項1~6のいずれかに記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項8】請求項1~7のいずれかに記載の製造方法により得られる面状ファスナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は面状ファスナーの製造方法に関する。より詳細には、本発明は、安全衛生公害の面において問題のない水性分散液を用いて、耐久性などの性能に優れた面状ファスナーを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、面状ファスナーとしては、表面に多数のフック状係合素子(以下フック状係合素子と記す)を有する編織物(シート片)と表面に多数のループ(以下ループ状係合素子と記す)を有する編織物(シート片)とからなり、フック状係合素子とループ状係合素子との係合作用により両シート片を接合するようにしたファスナーが代表的なものとして知られている。また同一面にフックとループを混在させたものも知られている。この面状ファスナーは、広範な用途に締着閉鎖具として普及している。

【0003】

上記面状ファスナーは、通常フック状係合素子およびループ状係合素子となる繊維を編織物(シート片)に織込み製造されているが、フック状係合素子及

びループ状係合素子が繰り返しの着脱により織編物から引き抜かれたり、或いは引き出されることにより織編物が引きつれて歪みとなることを防ぐために織編物の裏面、すなわち面状ファスナーの裏面より、樹脂の有機溶剤溶液または水性分散体をコーティングする方法が用いられている。そして、このようなバックコートした編織物（シート片）を、布帛（編織物、不織布）、被服、皮革、塩ビ等のプラスチックシート等の基材に縫合または接着剤による接着もしくは高周波接着により貼り付けることによって用いられている。裏面にコーティングする前記樹脂としては、従来よりポリウレタン、ポリエステルまたはポリアミド等の樹脂が用いられているが、性能の点からポリウレタン樹脂がよく用いられている。

#### 【0004】

上述したように面状ファスナーのバックコーティングに用いられるポリウレタン樹脂は有機溶剤溶液または水性分散液として用いられているが、有機溶剤溶液を用いた場合には、安全、衛生、公害の面で大きな問題がある。一方、水性分散液を用いた場合には、有機溶剤溶液系に比べてポリウレタン樹脂の親水性が極めて高いために面状ファスナーの性能が大きく劣る。このため、面状ファスナーの性能を重視し、ポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液が現在も使用されている。しかし近年、環境汚染が大きな社会問題になっており、有機溶剤を用いない製法が強く要望され、そのような提案も行われている。

#### 【0005】

例えば特開昭62-112504号公報には、ポリウレタン樹脂の水性分散液を用いた面状ファスナーの製法が示されており、水性分散液系において問題となっていた耐洗濯性、耐ドライクリーニング性の改良が示されている。しかし、該公報には、病院などでの医療用途や自動車、電車、航空機などの座席カバーに、面状ファスナーが最近になって多く使用される様になってきたため重要視されている面状ファスナーの塩素系漂白剤による劣化に対する改良が含まれていない。塩素系漂白剤としては次亜塩素酸ナトリウム水溶液が一般によく使用されるが、特に水分散型のポリウレタン樹脂はその高い親水性のために、このような塩素系漂白剤によって劣化しやすい。このため、該公報に記載の水分散型のポリウレタン樹脂をバックコートして得られた面状ファスナーは、塩素系漂白剤処理により

毛羽立ち耐久性が著しく劣化する。また該公報には、洗濯処理後の着脱による毛羽立ち（耐洗濯性）についての改良が記載されているが、洗濯機で攪拌を行った場合の面状ファスナーの端部からの纖維のはつれについても、近年、より高い性能が要求されてきており、該公報にはこの洗濯はつれおよびこれに関する改良方法は記載されていない。さらに、水分散型のポリウレタン樹脂をバックコートして得られた面状ファスナーは、面状ファスナーを折った部分が白い筋になる、いわゆる折れ白化という現象が溶剤系に比べて起こりやすいが、該公報はこれに対する対策を示していない。これらのため、バックコーティング剤としては、ポリウレタンの有機溶剤溶液が現在も主として使用されているのが実状である。しかしながら、近年の環境汚染が大きな社会問題になっており、有機溶剤を使用せずに製造することが強く要望されている。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、安全、衛生、公害の面において問題がない水性樹脂組成物を使用し、面状ファスナー構成纖維をしっかりと固定し、激しい着脱の繰り返し、洗濯、塩素漂白処理による毛羽立ち、洗濯による端部からのはつれの極めて少ない長期耐久性（以下、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性、耐洗濯はつれ性と称する）を有し、耐折れ白化性にも優れた面状ファスナーを提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したポリウレタン樹脂水性分散液を用いた場合の問題点をすべて解決するために銳意研究を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、合成纖維よりなる面状ファスナーに樹脂水性分散液（A）および硬化剤（B）からなる水性樹脂組成物でバックコーティングした後、架橋反応させて面状ファスナーを製造する方法において、下記の条件①～③

- ①樹脂水性分散液（A）を構成する樹脂成分が、主としてポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂からなり、かつポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂の重量比が20:80～80～20であること、
- ②前記ポリウレタン樹脂が、原料の一部として2,2-ジメチロールブタン酸を

用いて得られたものであること、

③前記水性樹脂組成物を乾燥した後、80℃で8時間熱処理して得られるフィルムの25℃における弾性率が $1.0 \times 10^7 \sim 5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、80℃における弾性率が $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であること、

を満足することを特徴とする面状ファスナーの製造方法である。

【0008】

そして、好ましくは、該水性樹脂組成物を面状ファスナーにバックコーティングした後、乾燥および／または熱処理を下記式（1）を満足する温度と時間により行う面状ファスナーの製造方法である。

$$t \times 0.5^{-T/10} \geq 1000, \quad 40 \leq T \leq 200 \quad (1)$$

)

[但し、Tは乾燥および熱処理の温度（℃）、tは乾燥および熱処理の時間（hr）。]

【0009】

また、好ましくは、上記樹脂水性分散液（A）が、カルボキシル基を樹脂骨格中に有するポリウレタン樹脂の水性分散液（a）およびカルボキシル基を樹脂骨格中に有するアクリル系樹脂の水性分散液（b）の混合液である場合であり、また上記樹脂水性分散液（A）が、カルボキシル基を樹脂骨格中に有するポリウレタン樹脂水性分散液の存在下で（メタ）アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーを乳化重合して得られる複合樹脂水性分散液（c）である場合であり、また上記樹脂水性分散液（A）を構成する樹脂がカルボキシル基を含有し、かつカルボキシル基含有量が該樹脂100gあたり20～60mmolである場合である。

【0010】

更にまた、好ましくは、上記硬化剤（B）が、エポキシ基を分子内に2個以上有する水溶性または水分散性の硬化剤である場合であり、また水性樹脂分散液（A）と硬化剤（B）の重量比が有効成分換算で100：1～100：20である場合である。

【0011】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

まず本発明で用いる樹脂水性分散液（A）は、樹脂成分が主としてポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂からなり、かつポリウレタン樹脂とアクリル樹脂の重量比が20:80~80:20であることが必要である（上記条件①）。ポリウレタン樹脂の割合が20重量%未満では、得られる面状ファスナーの耐洗濯ほつれ性が劣る。一方、ポリウレタン樹脂の割合が80重量%を超えると、得られる面状ファスナーの耐塩素系漂白剤性が劣り、またコスト的にも高くなる。

## 【0012】

前記ポリウレタン樹脂としては、原料の一部として2,2-ジメチロールブタン酸を用いて得られたものであることが必要である（上記条件②）。一般にポリウレタン樹脂は高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート及び鎖伸長剤を主原料とし、必要により他の化合物を加えて得られるものであるが、本発明では、これら原料の一部として2,2-ジメチロールブタン酸を用いるものである。

## 【0013】

本発明を構成するポリウレタン樹脂に用いられる高分子ポリオールの分子量は500~3000であることが好ましく、600~2500であることがより好ましく、700~2200であることがさらに好ましい。分子量が500未満の場合には耐塩素系漂白剤性が劣る傾向があり、逆に3000より大きいと得られる面状ファスナーを折ったときに白いスジ（以下、折れ白化と称する）を発生しやすくなるなどの欠点が生じる。なお、本明細書で言う高分子ポリオールの数平均分子量は、いずれもJIS K 1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

## 【0014】

また、2,2-ジメチロールブタン酸などのカルボキシル基含有化合物を用いない場合には、ポリウレタン樹脂がカルボキシル基を有しないために硬化剤との反応性が劣ることや、ポリウレタンを水中に乳化分散させるために乳化剤の添加が必要になることから、面状ファスナーの耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性等の基本性能が著しく劣る。一方、カルボキシル基含有化合物として2

、2-ジメチロールブタン酸以外の化合物、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸などを用いた場合にも、得られる面状ファスナーの耐洗濯ほつれ性、耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性が低下する。

## 【0015】

本発明において、2, 2-ジメチロールブタン酸を用いることにより面状ファスナーの性能が大幅に向上する理由は定かではないが、2, 2-ジメチロールブタン酸は、2, 2-ジメチロールプロピオン酸などに比べてポリウレタン中に均一に導入されやすいため硬化剤によるポリウレタン樹脂の架橋反応が均一に進行しやすいこと、2, 2-ジメチロールブタン酸を用いたポリウレタン樹脂は2, 2-ジメチロールプロピオン酸などを用いた場合に比べて弾性率が低くなる傾向にあるため繊維への密着性が向上していることなどが考えられる。

## 【0016】

高分子ポリオールとしては公知の高分子ポリオールのいずれも使用することができる。その中でも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(メチルテトラメチレングリコール)などのポリエーテルポリオール；ポリブチレンアジペートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレン アジペート)ジオール、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレン セバケート)ジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ< $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン>ジオールなどのポリエステルポリオール；ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレン カーボネート)ジオールなどのポリカーボネートポリオール；ポリエステルカーボネートポリオールから選ばれる少なくとも1種の高分子ポリオールを用いることが、毛羽立ち耐久性、耐洗濯性が特に優れることから好ましく、ポリテトラメチレングリコールを用いることがさらに好ましい。

また、高分子ポリオールは、高分子ポリオール1分子当たりの水酸基の数は2より大きくてもエマルジョン合成に支障をきたさず、得られる面状ファスナーの性能を損なわない限り使用に問題はない。

## 【0017】

本発明に用いられる有機ポリイソシアネートとしては、通常のポリウレタン樹脂の製造に従来から用いられている有機ポリイソシアネートのいずれもが使用できるが、分子量500以下の脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートのうち1種または2種以上が好ましく使用される。これらの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネートなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのうちでも、得られる面状ファスナーの毛羽立ち耐久性、耐洗濯性が特に優れることからイソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネートまたはヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートが好ましく用いられる。

## 【0018】

本発明で用いられる鎖伸長剤成分としては、通常のポリウレタンの製造に従来から用いられている鎖伸長剤のいずれもが使用できるが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する分子量300以下の低分子化合物を用いるのが好ましい。例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオール、ビス-（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレングリコールなどのジオール類；トリメチロールプロパン等のトリオール類；ペンタエリスリトール等のペンタオール類；アミノエチルアルコール、アミノプロビルアルコールなどのアミノアルコール類などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのうちでも、ヒドラジン、エチレンジアミン、ピペラジン、アジピン酸ジ

ヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類が好ましく用いられる。また、鎖伸長反応時に、2官能以上のポリアミン化合物とともに、エチルアミン、n-プロピルアミン、i-プロピルアミン、n-ブチルアミン、i-ブチルアミン、t-ブチルアミン、シクロヘキシリルアミンなどのモノアミン類；4-アミノブタン酸、6-アミノヘキサン酸、アミノシクロヘキサンカルボン酸、アミノ安息香酸などのカルボキシリ含有モノアミン化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのモノオール類を併用してもよい。

## 【0019】

本発明で用いられるポリウレタン樹脂は、DMF溶媒中で濃度0.5 g/dLで測定した特有粘度( $\eta_{inh}$ )が0.2~0.7 dL/gであることが、面状ファスナーの耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性、耐折れ白化性がより優れることから好ましい。特有粘度が0.25~0.6 dL/gであるのがより好ましく、0.3~0.5 dL/gであるのがさらに好ましい。

## 【0020】

ポリウレタン樹脂の特有粘度は、ポリウレタン樹脂の分子量が大きいほど高くなるため、ポリウレタン樹脂の分子量調整により目的の値とすることができる。ポリウレタン樹脂の分子量は、製造に用いる高分子ポリオール、鎖伸長剤および2,2-ジメチロールブタン酸などの活性水素含有化合物と、有機ポリイソシアネートとの反応モル比を変えることや、ポリウレタン樹脂の原料の一部として、モノアミン類、アミノカルボン酸類、およびモノオール等の単官能化合物を用いることにより制御することができる。

## 【0021】

本発明に用いられるアクリル系樹脂は、(メタ)アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーを重合させて得られた樹脂である。

本発明に用いられる(メタ)アクリル酸誘導体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸

グリシジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどが挙げられる。

## 【0022】

本発明では、得られる面状ファスナーの性能を損なわない限り、(メタ)アクリル酸誘導体とともに他のエチレン性不飽和モノマーを共重合しても良い。用いられるエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドなどの不飽和カルボン酸のアミド類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸またはこれらの誘導体；ビニルピロリドンなどの複素環式ビニル化合物；塩化ビニル、アクリロニトリル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミドなどのビニル化合物；エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィン類などを挙げることができ、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。

## 【0023】

さらに、2官能以上の多官能性エチレン性不飽和モノマーを併用することもできる。用いられる多官能性エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート類；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどのトリ(メタ)アクリレート類；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどのテトラ(メタ)アクリレート類；ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼンなどの多官能性芳香族ビニル化合物；アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレートなどの2個以上の異なるエチレン性不飽和結合含有化合物などを挙

げることができ、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。

【0024】

得られる面状ファスナーの毛羽立ち耐久性がや耐折れ白化性が優れることから、(メタ)アクリル酸誘導体の割合が60重量%以上であるエチレン性不飽和モノマーが好ましく用いられ、(メタ)アクリル酸誘導体の割合が70重量%以上さらには80重量%以上であるエチレン性不飽和モノマーがより好ましく用いられる。

【0025】

また、多官能性エチレン性不飽和モノマーの使用量は、得られる面状ファスナーの毛羽立ち耐久性が優れることからモノマーの全重量に対して0.1~20重量%であることが好ましく、0.5~15重量%であることがより好ましく、1~10重量%であることがさらに好ましい。

【0026】

本発明においては、樹脂水性分散液(A)および硬化剤(B)からなる水性樹脂組成物を乾燥した後、80℃で8時間熱処理して得られるフィルムの25℃における弾性率が $1.0 \times 10^7 \sim 5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ で、80℃における弾性率が $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であることが必要である(上記条件③)。25℃における弾性率が $2.0 \times 10^7 \sim 4.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ で、80℃における弾性率が $4.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましく、25℃における弾性率が $3.0 \times 10^7 \sim 3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ で、80℃における弾性率が $1.0 \times 10^6 \sim 4.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ であることがより好ましい。

【0027】

25℃における弾性率が $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ よりも低い場合には、面状ファスナーの耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性および耐塩素系漂白剤性が劣る。一方、25℃における弾性率が $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ よりも高い場合には、面状ファスナーの耐折れ白化性が劣る。また、80℃における弾性率が $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ よりも高い場合には、水性樹脂組成物をバックコート後に熱処理を行ったとしても樹脂組成物の繊維への密着性が十分でなく、得られる面状ファスナーの性能が劣ったものとなる。

## 【0028】

フィルムの弾性率を上記範囲とするためには、構成する樹脂組成の組み合わせを選べばよい。例えば、構成するポリウレタンのハードセグメント量を多くするとか、アクリル樹脂としてTg温度の高い樹脂原料を多く使用するとかの方法を用いることにより、フィルムの弾性率を高めることができ、逆に構成するポリウレタンのソフトセグメント量を多くするとか、アクリル樹脂としてTg温度の低い樹脂原料を多く用いることによりフィルムの弾性率を低くすることができ、このようなことをもとに樹脂組成を決定することによりフィルムの弾性率を容易に上記範囲内にすることができる。

## 【0029】

本発明に用いる樹脂水性分散液（A）としては、例えば、以下に示す（1）～（3）のものが挙げられる。

- (1) ポリウレタン樹脂水性分散液（a）及びアクリル系樹脂水性分散液（b）の混合物。
- (2) ポリウレタン樹脂水性分散液の存在下で（メタ）アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーを乳化重合して得られる複合樹脂水性分散液（c）。
- (3) 上記（1）および（2）の混合物。

## 【0030】

本発明に用いることができるポリウレタン樹脂水性分散液（a）としては、前記したポリウレタン樹脂が水中に乳化分散されているものであればよく、製造方法としては従来公知の方法を用いることができ、特に制限されない。例えば、高分子ポリオール、有機ジイソシアネート、および2,2-ジメチロールブタン酸を反応させて得られるカルボキシル基を有する末端イソシアネートプレポリマーを第3級アミンにより中和して水中に乳化分散させると同時に／または乳化分散させた後に、ポリアミンなどの鎖伸長剤により高分子量化させる方法等を用いることができる。

## 【0031】

カルボキシル基を中和する第3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエ

チルアミン、メチルジエチルアミン、トリプロピルアミンなどのトリアルキルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジイソプロピルエタノールアミン、N, N-ジメチルプロパノールアミンなどのアルカノールジアルキルアミン、N-メチルジエタノールアミンなどのジアルカノールアルキルアミンなどから選ばれる1種以上を用いることができる。第3級アミンの添加量としては、ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基に対して、0.3~1.5モル倍であることがポリウレタン樹脂水性分散液の製造安定性の点から好ましく、0.5~1.2モル倍であることがより好ましく、0.7~1.0モル倍であることがさらに好ましい。

#### 【0032】

また、乳化分散をしやすくするために、末端イソシアネートプレポリマーをアセトン、2-ブタノン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒で希釈しても良い。さらに、鎖伸長剤の一部または全部をポリウレタンの乳化前に反応させておいてもよい。

#### 【0033】

また、本発明に用いることができるアクリル系樹脂水性分散液(b)としては、前記したアクリル系樹脂が水中に乳化分散されているものであればよく、製造方法としては従来公知の方法を用いることができ特に制限されない。例えば、(メタ)アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーを水中で乳化重合することにより得ることができる。この際の重合条件は特に制限されず、従来既知のエチレン性不飽和モノマーの乳化重合と同様にして行うことができるが、一般に0~90℃の温度で、不活性ガス雰囲気下に乳化重合を行うことが、重合安定性などの点から好ましい。

#### 【0034】

エチレン性不飽和モノマーの重合に用い得る重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジt-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドなどの油溶性過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル

バレニトリル)などの油溶性アゾ化合物;過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性過酸化物;アゾビスシアノ吉草酸、2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)二塩酸塩などの水溶性アゾ化合物などを挙げることができ、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。また、前記した重合開始剤とともに、硫酸第一鉄、硫酸銅、ロンガリット(ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート)、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウムなどの還元剤、および必要に応じてピロリン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸塩などのキレート化剤を併用したレドックス開始剤系を用いてもよい。

#### 【0035】

アクリル系樹脂を水中に乳化するのに界面活性剤を用いてもよい。用いる界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルфон酸ナトリウム、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤;ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。また、エチレン性不飽和基を含有する界面活性剤、いわゆる反応性界面活性剤を用いることも可能である。

#### 【0036】

本発明に用いることができる複合樹脂水性分散液(c)は、ポリウレタン樹脂水性分散液の存在下で(メタ)アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーを乳化重合して得られるものである。この際に用いるポリウレタン樹脂水性分散液としては、上記したポリウレタン樹脂水性分散液(a)と同様のものを使用することができる。その際に、2-ブタノン等の有機溶剤の代わりに(メタ)アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーでポリウレタンプレポリマーを希釈してポリウレタン樹脂水性分散液を製造すると、製造時の安定性が良く、脱溶剤工程の必要もないことから好ましい。また、エチレン性不

飽和基を含有するポリウレタン樹脂を用いると、複合樹脂中のポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂との粗大相分離が起こりにくくなり、得られる面状ファスナーの毛羽立ち耐久性や耐洗濯性が一層良好になることから好ましい。

## 【0037】

ポリウレタン中へのエチレン性不飽和基の導入は、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アリルアルコール、エチレングリコールジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸の1:2付加物、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸の1:2付加物などの水酸基含有エチレン性不飽和モノマーをポリウレタン原料として用いることにより達成される。一方、ポリウレタン樹脂水性分散液の存在下で乳化重合するエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル系樹脂水性分散液(b)の製造原料として例示したものを使用することができる。

## 【0038】

本発明に用いられる樹脂水性分散液(A)を構成する樹脂のカルボキシル基の量は、樹脂全体の固形分100gに対し、20~60mmol含有するのが好ましく、25~50mmol含有するのがより好ましい。樹脂100g中のカルボキシル基の含有量が20mmol未満では樹脂水性分散液の安定性や、樹脂と硬化剤との反応性が不十分な傾向であり、また樹脂100g中のカルボキシル基の含有量が60mmolを越える場合には得られる面状ファスナーの毛羽立ち耐久性、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性が低下しやすい。

## 【0039】

また上記20~60mmolのうちの4~60mmolが2,2-ジメチロールブタン酸に基づくものであるのが好ましく、4mmol未満の場合には、ポリウレタンエマルジョン又はポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂からなる複合エマルジョンの製造が難しくなる。60mmolを越える場合には、上記した60mmolを越える場合と同様の問題点が生じる。

## 【0040】

また、本発明で用いられる水性樹脂分散液(A)中の樹脂は、カルボキシル基の他にカルボキシル基以外の反応性官能基を有していてもよく、例えば、ヒドロ

ジド基、カルボニル基、エポキシ基、シクロカーボネート基、シラノール基、水酸基、ブロックイソシアネート基などが挙げられる。

## 【0041】

本発明に用いられる水性樹脂分散液（A）中の樹脂の分散粒子径は、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが、耐折れ白化性等の性能がより優れることから好ましく、 $700 \text{ nm}$ 以下であることがより好ましく、 $500 \text{ nm}$ 以下であることがさらに好ましい。粒子径を小さくするためには、ポリウレタン樹脂においては2, 2-ジメチロールブタン酸の量を増やすとか、乳化条件を激しくするとか、乳化剤の量を増やすとかの手段を用いればよい。

## 【0042】

本発明で用いられる架橋硬化性を有する水性樹脂組成物は、上記の樹脂水性分散液（A）に、水溶性または水分散性の硬化剤（B）を添加することにより得られる。

本発明で用いられる硬化剤（B）は、カルボキシル基と反応性の官能基を1分子中に2個以上有する水溶性または水分散性の化合物である。カルボキシル基と反応性の官能基としては、例えば、エポキシ基、カルボジイミド基およびオキサゾリン基などから選ばれる1種以上を用いることができる。このような硬化剤としては、例えば、CR-5L（大日本インキ化学工業株式会社製）、デナコールEX-321（ナガセ化成工業株式会社製）、デナコールEX-611（ナガセ化成工業株式会社製）、デナコールEX-614B（ナガセ化成工業株式会社製）などの多官能エポキシ化合物；カルボジライトE-01（日清紡績株式会社製）、カルボジライトV-02（日清紡績株式会社製）などの多官能カルボジイミド化合物；エポクロスWS-500（株式会社日本触媒製）、エポクロスK-2010E（株式会社日本触媒製）などの多官能オキサゾリン化合物が挙げられる。

## 【0043】

これらの中でも、コストが安く、しかも得られる面状ファスナーの性能が特に優れることから、CR-5L、デナコールEX-321、デナコールEX-611、デナコールEX-614Bなどの水溶性の多官能エポキシ化合物の使用が好

ましい。なお、他にも優れた性能を示す硬化剤としてアジリジン基を有する化合物を挙げることができるが、人体に著しく有害なエチレンイミンを発生する問題があり、安全上好ましくない。

【0044】

本発明において、樹脂水性分散液（A）および硬化剤（B）との配合割合は有効成分換算で100:1~100:20であることが得られる面状ファスナーの性能がより優れていることから好ましく、100:3~100:15であることがより好ましく、100:5~100:12であることがさらに好ましい。

【0045】

本発明では、樹脂水性分散液（A）および硬化剤（B）からなる面状ファスナーパックコート用の水性樹脂組成物に、通常用いられる公知の添加物、例えば、増粘剤、硬化促進剤、增量剤、充填剤、耐光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、防黴材、難燃剤、浸透剤・消泡剤などの界面活性剤、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分子化合物、染料、顔料などを配合することができる。更に本発明を損なわない範囲内で他の水性樹脂を添加することもできる。

【0046】

本発明で用いられる面状ファスナーとしては、耐久性、係合力、製造しやすさ等の点で、フック状係合素子、ループ状係合素子およびそれらを植え付ける編織布がいずれもナイロン6、ナイロン66などのポリアミド繊維、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル繊維などの合成繊維で製造されたものである。なお、本発明で使用されるポリアミド繊維、ポリエステル繊維などの合成繊維よりなる面状ファスナーは、上記水性樹脂組成物を塗工する前にあらかじめ十分精錬あるいは染色処理されていることが好ましい。

【0047】

本発明において、上記水性樹脂組成物を面状ファスナーの裏面にパックコーティングする方法としては特に限定はないが、例えばロールコーティングなどにより面状ファスナー裏面から塗工し浸透させた後、乾燥および熱処理を行う方法などが挙げられる。この際の乾燥および熱処理の温度および時間は下記式（1）を満足

することが好ましい。乾燥および熱処理の温度が異なる場合、多段階で乾燥および熱処理を行う場合などは、それぞれの温度での処理時間を用いて計算した、下記式(1)における $t \times 0.5^{-T/10}$ の値の総和が式(1)を満たせば良い。

## 【0048】

式(1)における $t \times 0.5^{-T/10}$ の値が1000よりも小さい場合および温度が40℃未満の場合には、ポリウレタン樹脂組成物の架橋反応が不十分になりやすく、得られる面状ファスナーの耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性が劣る傾向にある。また、温度が200℃を越える場合には、纖維や樹脂の熱酸化劣化による黄変や性能低下が起こる場合があり、またコスト的にも高くなるので好ましくない。乾燥および/または熱処理を下記式(2)を満たす温度および時間で行なうことがより好ましく、下記式(3)を満たす温度および時間で行なうことがさらに好ましい。

## 【0049】

$$t \times 0.5^{-T/10} \geq 1000, \quad 40 \leq T \leq 200 \quad (1)$$

(ただし、tは乾燥および熱処理の時間(hr)、Tは乾燥および熱処理の温度(℃))

$$t \times 0.5^{-T/10} \geq 1200, \quad 45 \leq T \leq 180 \quad (2)$$

$$1500 \leq t \times 0.5^{-T/10} \leq 10000, \quad 50 \leq T \leq 160 \quad (3)$$

## 【0050】

## 【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はそれらによって何ら限定されるものではない。なお、以下の例において、フィルムの弾性率、面状ファスナーの耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性は以下のようにして測定または評価した。

## 【0051】

【フィルムの弾性率】

水性樹脂組成物を50℃で乾燥して得られた厚さ200μmのフィルムを80℃で8時間熱処理した後、(株)レオロジ製粘弾性測定装置FTレオスペクトラーディエーV4を用いて周波数1Hz、昇温速度3℃/分で測定を行い、25℃および80℃における弾性率を求めた。

【0052】

【耐洗濯ほつれ性】

家庭用洗濯機(35リットル)水温25℃中に合成洗剤(商品名「スーパーザブ」)を加えて攪拌している状態で、タテ20cm×ヨコ2.5cmのフックおよびループのファスナーを張り合わせ中央からタテに15cmの切れ目を入れた面状ファスナーを1kgの布と共に投入し、12時間洗濯処理し、切れ目の部分の繊維のほつれの有無により判定した。判定は以下の通りであり、4級以上を合格とする。

5級：全くほつれのないもの

4級：部分的にわずかなほつれのあるもの

3級：全面的にほつれのあるもの

2級：全面的にほつれを発生し、絡まりあっているもの

1級：全面的に激しくほつれを発生し、絡まりあっているもの

【0053】

【耐洗濯性】

上記の耐洗濯ほつれ性の評価と同様に洗濯を行った後に、フックおよびループを10000回着脱を繰り返しループに発生する毛羽の乱れを観察し、その程度により次の基準で判定した。

5級：全く毛羽の乱れのないもの

4級：部分的に少し毛羽立つもの

3級：全面的に少し毛羽立ちの起こるもの

2級：全面的に毛羽立ちがかなりあるもの

1級：全面的に激しく毛羽立ちの起こるもの

【0054】

【耐塩素系漂白剤性】

面状ファスナーを塩素系漂白剤（商品名「ハイター」）へ72時間浸漬した後、乾燥し、100回着脱を繰り返しループに発生する毛羽の乱れを観察し、その程度により上記耐洗濯性と同様の基準で判定した。

【0055】

【耐折れ白化性】

面状ファスナーを折り曲げた際の白化の発生具合により、下記のように評価した。

○：白化の発生がほとんどなし。

△：やや白化。

×：著しく白化。

【0056】

参考例、実施例および比較例中で用いられる化合物の略号を表1に示す。

【0057】

【表1】

略号	化合物
PTMG	ポリテトラメチレンジリコール
PMPA	ポリ(3-メチル-1,5-ベンチレン アジベート) ジオール
IPDI	イソホロンジイソシアネート
DMBA	2,2-ジメチロールブantan酸
DMPA	2,2-ジメチロールプロピオニ酸
TEA	トリエチルアミン
PIP	ピペラジン・六水和物
HH	ヒドラジン・一水和物
BuAm	n-ブチルアミン
BA	アクリル酸n-ブチル
MMA	メタクリル酸メチル
MAA	メタクリル酸
HDDA	ヘキサンジオールジアクリレート
ALMA	メタクリル酸アリル
KPS	過硫酸カリウム
CHP	クメンヒドロバーオキシド
SDOSS	ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム
SS-H	ベレックスSS-H (花王株式会社製アニオン性乳化剤)

【0058】

〈ポリウレタン樹脂水性分散液の製造〉

[参考例1]

三つ口フラスコに、数平均分子量1000のPTMG 400g、IPDI 302g、およびDMBA 44.4gを秤取し、乾燥窒素雰囲気下に、90℃で2時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、ポリウレタンプレポリマーを製造した。次いで、55℃に冷却し、TEA 27.1gを蒸留水 685gに溶解した水溶液を5分間かけて添加し、さらに3分間攪拌して乳化を行った。次いで、蒸留水 411gを加えて3分間攪拌した後、PIP 58.5g、HH 13.1g、およびBuAm 4.6gを蒸留水 185gに溶解した水溶液を1分間かけて添加し、さらに3時間攪拌して鎖伸長反応を行って、固体分重量36wt%のポリウレタン樹脂水性分散液を得た（以下、PU①と称する）。

【0059】

[参考例2]

PTMGの代わりに数平均分子量1000のPMPAを用いること以外は参考例1と同様にして、固体分重量36wt%のポリウレタン樹脂水性分散液を得た（以下、PU②と称する）。

【0060】

[参考例3]

DMBAの代わりにDMPA 40.2gを用いること以外は参考例1と同様にして、固体分重量36wt%のポリウレタン樹脂水性分散液を得た（以下、PU③と称する）。

【0061】

〈アクリル系樹脂水性分散液の製造〉

[参考例4]

(1) 初期仕込み：

冷却管付きフラスコに、SS-H 0.15gおよび蒸留水 919gを秤取し、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。

(2) 乳化重合：

次いで、KPS 0.32g および蒸留水9.6g からなる水溶液を添加し、その5分後から、BA 253.7g、HDDA 5.01g、ALMA 0.46g およびSDOSS 1.15g の混合液を、滴下ロートからフラスコ内に120分間かけて滴下し、滴下終了後80℃に30分間保持した。その後、KPS 0.09g および蒸留水2.6g からなる水溶液を添加し、その5分後から、MMA 82.1g、BA 3.9g、HDDA 0.35g、ALMA 0.09g およびSDOSS 0.43g の混合液を、滴下ロートからフラスコ内に50分間かけて滴下し、滴下終了後80℃に30分間保持した。さらに、KPS 0.35g および蒸留水10.5g からなる水溶液を添加し、その5分後から、BA 218.9g、MAA 11.5g およびSDOSS 1.15g の混合液を、滴下ロートからフラスコ内に100分間かけて滴下し、滴下終了後80℃に60分間保持して重合を完了させ、次いでTEA 12.2g および蒸留水70.0g の混合液を添加して、固体分重量36wt%のアクリル系樹脂水性分散液を得た（以下、アクリル①と称する）。

## 【0062】

## [参考例5]

## (1) 初期仕込み：

冷却管付きフラスコに、SS-H 0.15g および蒸留水 920g を秤取り、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。

## (2) 乳化重合：

次いで、KPS 0.26g および蒸留水7.9g からなる水溶液を添加し、その5分後から、MMA 199.6g、HDDA 2.02g およびSDOSS 1.01g の混合液を、滴下ロートからフラスコ内に90分間かけて滴下し、滴下終了後80℃に30分間保持した。その後、KPS 0.20g および蒸留水6.1g からなる水溶液を添加し、その5分後から、BA 199.6g、HDDA 2.02g およびSDOSS 1.01g の混合液を、滴下ロートからフラスコ内に90分間かけて滴下し、滴下終了後80℃に30分間保持した。さらに、KPS 0.26g および蒸留水7.9g からなる水溶液を添加し、その5分後から、BA 159.0g、MAA 13.8g およびSDOSS 0

86 g の混合液を、滴下ロートからフラスコ内に90分間かけて滴下し、滴下終了後80℃に60分間保持して重合を完了させ、次いでTEA 12.2 g および蒸留水70.0 g の混合液を添加して、固体分重量36wt%のアクリル系樹脂水性分散液を得た（以下、アクリル②と称する）。

## 【0063】

## [参考例6]

## (1) 初期仕込み：

冷却管付きフラスコに、SS-H 0.15 g および蒸留水 919 g を秤取り、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。

## (2) 乳化重合：

次いで、KPS 0.41 g および蒸留水12.5 g からなる水溶液を添加し、その5分後から、BA 335.8 g、HDDA 5.36 g、ALMA 0.55 g およびSDOSS 1.58 g の混合液を、滴下ロートからフラスコ内に180分間かけて滴下し、滴下終了後80℃に30分間保持した。その後、KPS 0.35 g および蒸留水10.5 g からなる水溶液を添加し、その5分後から、BA 218.9 g、MAA 11.5 g およびSDOSS 1.15 g の混合液を、滴下ロートからフラスコ内に100分間かけて滴下し、滴下終了後80℃に60分間保持して重合を完了させ、次いでTEA 12.2 g および蒸留水70.0 g の混合液を添加して、固体分重量36wt%のアクリル系樹脂水性分散液を得た（以下、アクリル③と称する）。

## 【0064】

## [参考例7]

## (1) 初期仕込み：

冷却管付きフラスコに、SS-H 0.15 g および蒸留水 919 g を秤取り、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。

## (2) 乳化重合：

次いで、KPS 0.41 g および蒸留水12.5 g からなる水溶液を添加し、その5分後から、MMA 331.9 g、BA 3.9 g、HDDA 5.36 g、ALMA 0.55 g およびSDOSS 1.58 g の混合液を、滴下ロ

ートからフラスコ内に180分間かけて滴下し、滴下終了後80℃に30分間保持した。その後、KPS 0.35gおよび蒸留水10.5gからなる水溶液を添加し、その5分後から、MMA 207.4g、BA 11.5g、MAA 11.5gおよびSDOSS 1.15gの混合液を、滴下ロートからフラスコ内に100分間かけて滴下し、滴下終了後80℃に60分間保持して重合を完了させ、次いでTEA 12.2gおよび蒸留水70.0gの混合液を添加して、固体分重量36wt%のアクリル系樹脂水性分散液を得た（以下、アクリル④と称する）。

## 【0065】

## 〈複合樹脂水性分散液の製造〉

## [参考例8]

## (1) ポリウレタンプレポリマー反応：

三つ口フラスコに、IPDI 100.8g、数平均分子量1000のPTM G 107.3g、DMBA 27.6g、HEMA 4.40gを秤取し、乾燥窒素雰囲気下に、80℃で3時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、ポリウレタンプレポリマーを製造した。次いで、BA 184.6gおよびHDDA 3.77gを添加して希釈した。

## (2) 乳化および鎖伸長反応：

上記（1）で得られたポリウレタンプレポリマーのエチレン性不飽和モノマー溶液を40℃に冷却した後、TEA 17.9gを蒸留水 261gに溶解した水溶液を1分間かけて添加し、さらに3分間攪拌して乳化を行った。次いで、蒸留水 719gを加えて3分間攪拌した後、PIP 12.5g、HH 2.9gおよびBuAm 0.94gを蒸留水 65gに溶解した水溶液を1分間かけて添加し、さらに3時間攪拌して鎖伸長反応を行った。

## (3) エチレン性不飽和モノマーの重合：

上記（2）で得られたポリウレタンおよびエチレン性不飽和モノマーの水性分散液に、硫酸第一鉄・7水和物 0.0038g、ピロリン酸カリウム 0.377g、ロンガリット（ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレートの2水塩） 0.753gおよびエチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム塩 0.018

8 g を蒸留水 30.0 g に溶解した水溶液を添加した後、40℃に昇温し、系内を十分に窒素置換した。次いで、CHP 0.226 g、SDOSS 0.113 g および蒸留水 10.0 g からなる乳化液を、フラスコ内に3時間かけて滴下した。さらに滴下終了後、BA 184.6 g およびHDDA 3.77 g の混合液と、CHP 0.226 g、SDOSS 0.113 g および蒸留水 10.0 g からなる乳化液を別々の滴下ロートから180分かけて滴下し、滴下終了後50℃に1時間保持して重合を完了させて、固体分重量36wt%の複合樹脂水性分散液を得た（以下、複合①と称する）。この複合樹脂中のポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂との重量比は、40:60である。

## 【0066】

## [参考例9]

DMBAの代わりにDMPA 25.0 g を用いること以外は参考例8と同様にして、固体分重量36wt%の複合樹脂水性分散液を得た（以下、複合②と称する）。この複合樹脂中のポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂との重量比は、40:60である。

## 【0067】

## [参考例10]

三つ口フラスコに、IPDI 226.8 g、数平均分子量850のPTMG 212.5 g、DMBA 43.8 g、HEMA 8.50 g およびBA 154.6 g を秤取し、乾燥窒素雰囲気下に、80℃で2時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、ポリウレタンプレポリマーのエチレン性不飽和モノマー溶液を製造した。次いで、BA 184.1 g およびHDDA 7.73 g を添加して希釈した。

## (2) 乳化および鎖伸長反応：

上記（1）で得られたポリウレタンプレポリマーのエチレン性不飽和モノマー溶液を40℃に冷却した後、TEA 26.9 g を蒸留水 523 g に溶解した水溶液を1分間かけて添加し、さらに3分間攪拌して乳化を行った。次いで、蒸留水 752 g を加えて3分間攪拌した後、PIP 44.0 g、HH 9.4 g およびBuAm 1.89 g を蒸留水 139 g に溶解した水溶液を1分間かけ

て添加し、さらに3時間攪拌して鎖伸長反応を行った。

(3) エチレン性不飽和モノマーの重合：

上記(2)で得られたポリウレタンおよびエチレン性不飽和モノマーの水性分散液に、硫酸第一鉄・7水和物 0.0039g、ピロリン酸カリウム 0.580g、ロンガリット(ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレートの2水塩) 0.889gおよびエチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム塩 0.0386gを蒸留水 50.0gに溶解した水溶液を添加した後、40℃に昇温し、系内を十分に窒素置換した。次いで、CHP 0.379g、SDOSS 0.189gおよび蒸留水 20.0gからなる乳化液を、フラスコ内に3時間かけて滴下し、滴下終了後50℃に1時間保持して重合を完了させて、固体分重量36wt%の複合樹脂水性分散液を得た(以下、複合③と称する)。この複合樹脂中のポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂との重量比は、6040である。

【0068】

[実施例1]

参考例1で得られたPU①50部および参考例4で得られたアクリル①50部の混合液に多官能エポキシ化合物(大日本インキ化学工業株式会社性エポキシ架橋剤CR-5L)3部(樹脂固体分100重量部当たり8.3重量部)を添加し、増粘剤(ロームアンドハース社製RM-830)を1.2部添加し、十分混合した。このようにして得られた混合液をロールコーティング方式によりナイロン6で形成された幅10cmのフック部面状ファスナー用繊維織物およびナイロン6で形成された幅10cmのループ部面状ファスナー用繊維織物に35g/m<sup>2</sup>の割合で塗工し、120℃で2.5分間の乾燥により水分を蒸発させ、さらに80℃雰囲気下で8時間熱処理した後、その性能を評価した。その結果を表3に示す。表3から明らかなように得られた面状ファスナーは耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性とも極めて優れたものであった。

【0069】

[実施例2～5および比較例1～7]

表2に示した水性樹脂組成物を用いて、表3に示した条件で乾燥および熱処理を行うこと以外は実施例1と同様の方法により、面状ファスナーを製造した。ま

た、その性能を表3に示した。実施例1～5と比較例1～7の結果から、本発明の水性樹脂組成物を使用した場合、耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性がすべて良好となることが明らかである。

一方、水性樹脂組成物を構成する樹脂成分のポリウレタン樹脂の割合が20重量%未満では耐洗濯ほつれ性が劣り、ポリウレタン樹脂の割合が80重量%より多いと耐塩素系漂白剤性が劣ることが分かる。また、ポリウレタン樹脂の原料として2,2-ジメチロールブタン酸を用いない場合は、耐洗濯ほつれ性、耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性が不良となることが分かる。さらに、水性樹脂組成物を乾燥した後、80℃で8時間熱処理して得られるフィルムの25℃における弾性率が $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 未満の場合には耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性および耐塩素系漂白剤性が不良となり、25℃における弾性率が $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ を超える場合には耐折れ白化性が不良となり、80℃における弾性率が $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ を超える場合には耐洗濯ほつれ性、耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性が劣ることが分かる。

【0070】

【表2】

	水性樹脂組成物		PU/7剤M 重量比	PU 原料	25℃	弹性率 (Pa)
	樹脂水性分散液	硬化剤				
実施例 1	PU① 50部 アクリル① 50部	CR-5L 3部	50/50	DMBA	2.0×10 <sup>8</sup>	3.1×10 <sup>7</sup>
実施例 2	PU① 70部 アクリル② 30部	CR-5L 3部	70/30	DMBA	4.8×10 <sup>7</sup>	7.4×10 <sup>6</sup>
実施例 3	PU② 60部 アクリル① 40部	CR-5L 3部	60/40	DMBA	2.3×10 <sup>8</sup>	3.2×10 <sup>7</sup>
実施例 4	複合① 100部	CR-5L 3部	40/60	DMBA	1.2×10 <sup>8</sup>	1.7×10 <sup>7</sup>
実施例 5	PU① 50部 複合① 50部	CR-5L 3部	70/30	DMBA	1.6×10 <sup>8</sup>	2.3×10 <sup>7</sup>
比較例 1	PU① 40部 アクリル③ 60部	CR-5L 3部	40/60	DMBA	7.5×10 <sup>6</sup>	2.2×10 <sup>6</sup>
比較例 2	PU① 40部 アクリル④ 60部	CR-5L 3部	40/60	DMBA	6.3×10 <sup>6</sup>	1.6×10 <sup>6</sup>
比較例 3	PU③ 50部 アクリル① 50部	CR-5L 3部	50/50	DMPA	2.3×10 <sup>8</sup>	3.3×10 <sup>7</sup>
比較例 4	複合② 100部	CR-5L 3部	40/60	DMPA	1.5×10 <sup>8</sup>	2.3×10 <sup>7</sup>
比較例 5	複合③ 100部	CR-5L 3部	60/40	DMBA	3.3×10 <sup>8</sup>	1.0×10 <sup>8</sup>
比較例 6	PU① 100部	CR-5L 3部	100/0	DMBA	2.0×10 <sup>8</sup>	2.9×10 <sup>7</sup>
比較例 7	アクリル① 100部	CR-5L 3部	0/100	—	2.2×10 <sup>8</sup>	3.1×10 <sup>7</sup>

【0071】

【表3】

	乾燥および熱処理条件		耐洗濯 ほつれ性 (級)	耐洗濯性 (級)	耐塩素系 漂白剤性 (級)	耐折れ 白化性
	第1段階	第2段階				
実施例 1	120°C×2.5min	80°C×8hr	5	5	5	○
実施例 2	130°C×5min	100°C×2hr	5	5	4	○
実施例 3	120°C×5min	50°C×72hr	5	5	5	○
実施例 4	120°C×2.5min	80°C×8hr	5	5	5	○
実施例 5	140°C×15min	—	5	5	4	○
比較例 1	120°C×2.5min	80°C×8hr	2	3	3	○
比較例 2	120°C×2.5min	80°C×8hr	3	4	2	×
比較例 3	120°C×2.5min	80°C×8hr	3	5	1	△
比較例 4	120°C×2.5min	80°C×8hr	3	5	2	△
比較例 5	120°C×2.5min	80°C×8hr	3	5	3	△
比較例 6	120°C×2.5min	80°C×8hr	4	5	3	○
比較例 7	120°C×2.5min	80°C×8hr	3	5	4	○

【0072】

【発明の効果】

本発明の製造方法により、優れた耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性、耐折れ白化性を有する面状ファスナーが得られる。しかも、該製造方法は安全、衛生、公害の面で問題がない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製法が安全、衛生、公害の面で問題がなく、優れた耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性を有する面状ファスナーを製造する方法を提供する。

【解決手段】 合成繊維よりなる面状ファスナーを、樹脂水性分散液（A）および硬化剤（B）からなる水性樹脂組成物でバックコーティングした後、架橋反応させて面状ファスナーを製造する方法において、下記の条件①～③を満足することを特徴とする面状ファスナーの製造方法。

①樹脂水性分散液（A）を構成する樹脂成分が、主としてポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂からなり、かつポリウレタン樹脂とアクリル系樹脂の重量比が20:80～80～20であること、

②前記ポリウレタン樹脂が、原料の一部として2,2-ジメチロールブタン酸を用いて得られたものであること、

③前記水性樹脂組成物を乾燥した後、80℃で8時間熱処理して得られるフィルムの25℃における弾性率が $1.0 \times 10^7 \sim 5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、80℃における弾性率が $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であること、

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地

氏 名 株式会社クラレ